

532758
Rec'd PCT/PTO 27 APR 2005

PCT/JP 2004/012975

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.09.2004

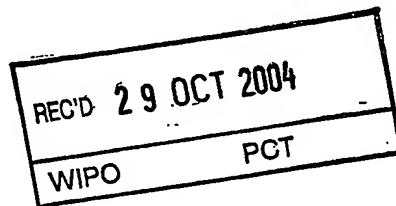
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 1 9 1 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 1 9 1 4]

出 願 人 日 本 碍 子 株 式 会 社
Applicant(s):



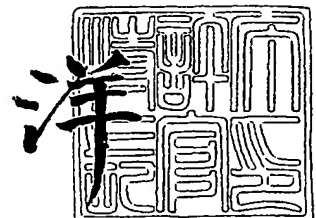
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 2 8 9 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 WP04496
【提出日】 平成15年 9月12日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B01J 35/04
B01D 46/00 302

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 市川 結輝人

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 平井 貞昭

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9001231

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成し外周面において凹部を形成する隔壁を含むハニカム構造部と、前記ハニカム構造部の外周面上に配設された外壁部とを備えるハニカム構造体であって、前記凹部において前記外壁部と前記ハニカム構造部との間に空隙が形成されているハニカム構造体。

【請求項 2】

前記凹部において、前記外壁部と前記ハニカム構造部との平均接触率が 0.9 以下である請求項 1 に記載のハニカム構造体。

【請求項 3】

前記ハニカム構造部がセラミック材料又は金属材料を主成分とし、前記外壁部がセラミック材料を主成分とする請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体。

【請求項 4】

前記外壁部と前記ハニカム構造部との境界に界面が存在する請求項 1～3 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 5】

前記ハニカム構造部が吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含有する請求項 1～4 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 6】

前記セルの少なくとも一部が端部において目封じされ、フィルタとして使用される請求項 1～5 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 7】

前記セル内及び／又は前記隔壁内部に触媒が担持されている請求項 1～6 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 8】

前記触媒が、自動車排ガスを浄化する機能を有する請求項 7 に記載のハニカム構造体。

【請求項 9】

成形によりハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成する隔壁を含む成形体を得る工程と、成形体を乾燥する工程と、成形体を焼成して焼成体を得る工程と、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成する工程とを含むハニカム構造体の製造方法であって、外壁部を形成する工程において、前記外周面と前記外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成するようにコート材を配設するハニカム構造体の製造方法。

【請求項 10】

外壁部を形成する工程の前に、成形体又は焼成体の外周の少なくとも一部を加工除去する工程を含む請求項 9 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 11】

外周部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の前に行われる請求項 10 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 12】

外周部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の後に行われる請求項 10 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 13】

成形体を得る工程において前記隔壁と一体となった外周壁を含む成形体を得て、外周部を加工除去する工程において前記外周壁を含む外周部を加工除去する請求項 10～12 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 14】

成形体を得る工程において、外周壁を含まない成形体を得て、成形体又は焼成体の外周部を加工除去することなく、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成する請求項 9 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 15】

外壁部を形成する工程において、成形体又は焼成体の外周面に有機物を配設し、その上に前記コート材を配設した後、前記有機物を除去して、外周面と外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成する請求項 9～14 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 16】

外壁部を形成する工程において、成形体又は焼成体の外周面と外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成するように、粘性が調整されたコート材を用いる請求項 9～14 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 17】

成形体を焼成する工程の前に、少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含む請求項 9～16 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 18】

成形体を焼成する工程の後に、少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含み、目封じする工程の後に第 2 の焼成が行われる請求項 9～16 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハニカム構造体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、流体の流路となる複数のセルを形成する隔壁を有するハニカム構造部と、そのハニカム構造体の外周部を被覆するように配設された外壁部とを備えるハニカム構造体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、年々強化される自動車排ガス規制に対応すべく、自動車排ガス中に含まれる窒素酸化物、硫黄酸化物、塩化水素、炭化水素及び一酸化炭素等を除去するため、触媒を担持したハニカム構造体が使用されている。また、ディーゼルエンジンから排出される微粒子を捕捉するフィルターとしてもハニカム構造体が使用されている。

【0003】

例えば、触媒を担持したハニカム構造体において使用される触媒は、通常高温領域において触媒活性が高くなるため、自動車の運転開始からハニカム構造体の温度が上昇するまでの間は、触媒活性の低い状態で運転され、浄化不十分な排ガスが排出されることになる。そのため、ハニカム構造体が低温の状態で自動車を運転する時間をできるだけ短時間にすることが必要である。その方法の一つとして、ハニカム構造体の熱容量を小さくして、自動車の運転開始から短時間でハニカム構造体の温度を上昇させようとするものがある。ハニカム構造体の熱容量を小さくするには、ハニカム構造体の幾何学的表面積を変更することなく、軽量化すること（低嵩密度化）が必要であり、そのため、セルの隔壁の厚さを薄くしたり、気孔率を高くしたりする方法がある。しかし、セルの隔壁の薄壁化や気孔率の増加による低嵩密度化は、ハニカム構造体の機械的強度低下の原因となっていた。

【0004】

また、トラックなどの大型自動車から排出される大流量の排ガスを浄化するためのハニカム構造体もまた大容積が必要となり、圧力損失を低減させるために断面積の大きなハニカム構造体が必要とされている。しかし、断面積の大きなハニカム構造体は、押出成形時においてハニカム構造体の外周部におけるセル隔壁が、ハニカム構造体の自重に耐えきれず変形してしまうという問題があった（特許文献1参照）。

【0005】

この機械的強度低下を防止するために、ハニカム構造体を成形して焼成した後に、その外周部の隔壁変形領域を加工除去し、その外周面をセラミックセメントコートにより外周部の凹溝を充填して外表面を構成する外殻層を形成する方法及びその外殻層を備えるハニカム構造体が提案されている（特許文献2参照）。しかし、この方法では、ハニカム構造体の機械的強度を向上させることはできるが、ハニカム構造体の熱容量が大きくなるために、運転開始時のハニカム構造体の昇温速度が低下し、担持した触媒の触媒活性が短時間では高くなり難いという問題があった。更には、ハニカム構造体の中心部と外周部に温度差が生じるという問題があった。このような温度差が生じると、ハニカム構造体を触媒担体やフィルターとして用いる場合に、触媒活性やフィルターの再生が不均一となり好ましくない。また、ハニカム構造体にクラックが発生する要因ともなり好ましくない。

【0006】

また、隔壁と外周壁とが一体で押出されたハニカム構造体の外周面に被覆層を設けて、ハニカム構造体の外径精度を向上させようとする提案がされている（特許文献3参照）。この提案において、ハニカム構造体の外径精度を向上させてキャニング時のクリアランス範囲を適正化させることにより、キャニング面圧を低減させて、隔壁の薄壁化によるハニカム構造体の機械的強度の低下によって生じるキャニング時のハニカム構造体の破壊を抑制する方法が開示されている。しかしながら、このような隔壁と外周壁とが一体で製造されたハニカム構造体の外周面に被覆層を設ける手段では、ハニカム構造体の耐キャニング性を向上させることはできるが、外壁部の熱容量が大きくなるとともに、ハニカム構造体内部

の熱が外壁側に逃げるといふ、前述のセラミックセメントで外周コートしたハニカム構造体と同じ問題が生じる。

【特許文献1】特開平3-275309号公報

【特許文献2】特開平5-269388号公報

【特許文献3】実開昭63-144836号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、機械的強度の低下を抑制しつつ、ハニカム構造体の昇温速度の低下を抑制することができ、更にはクラックの発生を抑制し得るハニカム構造体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成し外周面において凹部を形成する隔壁を含むハニカム構造部と、前記ハニカム構造部の外周面上に配設された外壁部とを備えるハニカム構造体であって、前記凹部において前記外壁部と前記ハニカム構造部との間に空隙が形成されているハニカム構造体を提供するものである。

【0009】

本発明において、凹部における外壁部とハニカム構造部との平均接触率が0.9以下、更には0.7以下、特には0.3以下であることが好ましい。また、ハニカム構造部及び外壁部が、セラミック材料から構成されることが好ましく、外壁部とハニカム構造部との境界に界面が存在することが好ましい。また、ハニカム構造部が吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含有することが好ましい。また、セルの少なくとも一部が端部において目封じされ、フィルタとして使用されるものであることが好ましい。また、セル内及び／又は隔壁内部に触媒が担持されていることが好ましく、触媒が、自動車排ガスを浄化する機能を有するものであることが好ましい。

【0010】

本発明はまた、成形によりハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成する隔壁を含む成形体を得る工程と、成形体を乾燥する工程と、成形体を焼成して焼成体を得る工程と、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成する工程とを含むハニカム構造体の製造方法であって、外壁部を形成する工程において、前記外周面と前記外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成するようにコート材を配設するハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

【0011】

本発明において、外壁部を形成する工程の前に、成形体又は焼成体の外周の少なくとも一部を加工除去する工程を含むことが好ましく、外周部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の前に行われること、又は外周部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の後に行われることが更に好ましい。また、成形体を得る工程において前記隔壁と一体となった外周壁を含む成形体を得て、外周部を加工除去する工程において前記外周壁を含む外周部を加工除去することが好ましい。また、成形体を得る工程において、外周壁を含まない成形体を得て、成形体又は焼成体の外周部を加工除去することなく、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成することも好ましい。また、外壁部を形成する工程において、成形体又は焼成体の外周面に有機物を配設し、その上に前記コート材を配設した後、前記有機物を除去して、外周面と外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成することが好ましく、外壁部を形成する工程において、成形体又は焼成体の外周面と外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成するように、粘性が調整されたコート材を用いることも好ましい。また、成形体を焼成する工程の前に、少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含むことが好ましく、成形体を焼成する工程の後に、少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含み、目封じする工程の後に第2の焼成が行われることも好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明のハニカム構造体によれば、外壁部を設けることにより、ハニカム構造体の機械的強度の低下を抑制しつつも、外壁部を設けることによる弊害であった、ハニカム構造体の昇温速度の低下を抑制することができ、クラックの発生を抑制することができ得る。また、本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、このようなハニカム構造体を容易に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の実施の形態を、図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらの実施の形態のみに限定されるものではない。なお、以下において、特に断りの無い限り、断面とはセルの通路方向（長手方向）に垂直な断面を意味する。

【0014】

図1（a）は、本発明のハニカム構造体の一実施形態を示す模式的な斜視図、図1（b）は、図1（a）のI b部分の一部拡大図である。図2（a）は、本発明に係るハニカム構造部の一形態を示す模式的な平面図、図2（b）は図2（a）のII b部分の一部拡大図である。図1（a）、（b）に示す形態のハニカム構造体1は、ハニカム構造部4及び外壁部5とを備える。ハニカム構造部4は、図2（a）、（b）に示すような隔壁2を含む。この隔壁2は、ハニカム形状に仕切られた複数のセル3を形成し、かつその外周面においてセル3の長手方向に溝状に延びる凹部6を形成している。そして、図1（a）、（b）に示すハニカム構造体1は、凹部6において、外壁部5とハニカム構造部4との間に空隙7が形成されている。

【0015】

図7（a）、（b）に従来のハニカム構造体を示すが、外壁部5の熱容量が大きく、かつ外壁部5とハニカム構造部4との接触面積が大きい。従って、例えばハニカム構造体を自動車の排ガス処理用として用い、排ガスの熱によりハニカム構造部4を加熱昇温させようとした場合に、ハニカム構造部4の熱が外壁部5に逃げやすくなり、ハニカム構造体の昇温速度が低下するとともに、ハニカム構造体の中心部がより高温となり外周部がより低温となる温度差が生じる。従って、外壁部5の熱膨張量はハニカム構造部4の熱膨張量よりも相対的に小さくなる。また、従来のハニカム構造体は、外壁部5とハニカム構造部4がその境界部全面にわたって密着している構造となっているので、ハニカム構造部4の温度上昇に伴い、ハニカム構造部4と外壁部5との熱膨張の差に起因して発生する応力により、外壁部5の表面に周方向又はセルの通路方向のクラックが発生しやすくなる。更に、図8（a）に示すようなクラック8が、外壁部5に発生した場合に、そのクラック8の開口する力がハニカム構造部にも伝播して、図8（b）に示すようにハニカム構造部の隔壁2にもクラック8が伝播しやすい。

【0016】

これに対して、図1（a）、（b）に示すハニカム構造体1は、凹部6において、空隙7が形成されているため、外壁部5の体積が小さくなり熱容量が小さくなるとともに、外壁部5とハニカム構造部4との接触面積が小さくなり、空隙7が断熱層となり、ハニカム構造部4の熱が外壁部5に逃げにくくなる。従って、ハニカム構造体が外壁部4を備えていても昇温速度の低下が抑制されるとともに、中心部と外周部の温度差が小さくなる。従って、外壁部5とハニカム構造部4との熱膨張量の差も小さくなり、上述の熱膨張差に起因する外壁部5のクラックの発生が抑制され得る。更に、図3（a）に示すようなクラック8が、外壁部5に発生しても、空隙7の存在により、図3（b）に示すように外壁部5からハニカム構造部の隔壁2へのクラック8の伝播が抑制され得る。

【0017】

空隙7の大きさに特に制限は無く、上述のような効果のいずれかが少しでも得られる程度の大きさを有すればよい。また、図1（b）及び図4（a）に示すように、隔壁2の交点部である隅部9が外壁部5と密着しないように空隙7を設けることも好ましい。このような

空隙 7 を設けることで、外壁部 5 が凹部 6 において拘束されることを緩和する効果をもたらす。そして、外壁部 5 とハニカム構造部のセル通路方向の熱膨張差に起因する通路方向の引っ張り応力による外壁部周方向のクラックを抑制する効果が得られる。空隙をこのように配置することで、空隙 7 の大きさが小さくてもクラックの発生を抑制する効果が見られる。空隙 7 の大きさを接触率 (C) で表すと、平均接触率が 0.95 程度でもクラックを抑制する効果が得られ好ましいが、平均接触率が、0.9 以下であることが更に好ましい。

【0018】

ここで、接触率 (C) は、図 4 (a) に示すように、ハニカム構造体の断面において、凹部 6 の底部 6 a の長さ X に対する、外壁部 5 が底部 6 a に接触している部分の長さ (Y) の比率 (Y/X) を意味する。なお、凹部の底部は、凹部の開口広さが狭くなる部分を意味し、図 4 (b) に示すように、凹部 6 が断面 V 字状の場合には、2 つの底部 6 a₁、6 a₂ の各々の長さ、X₁、X₂ の合計の長さが底部の長さ (X) となり、外壁部 5 が 2 つの底部 6 a₁、6 a₂ の各々に接触している部分の長さ Y₁、Y₂ の合計の長さが (Y) となる。従って、接触率 (C) は、 $C = (Y_1 + Y_2) / (X_1 + X_2)$ となる。

【0019】

更に、平均接触率が、0.7 以下であることが好ましく、0.3 以下であることが更に好ましい。平均接触率をこのように小さくすることにより断熱効果が大きくなるため、ハニカム構造部が急激な温度変化をした場合でも、ハニカム構造部から外壁部へ熱が伝わり難くなる。従って、ハニカム構造部の温度上昇が早くなり、ハニカム構造体に触媒を担持した場合には、触媒の早期活性化を促す。このため、平均接触率が小さくなるに従い HC (ハイドロカーボン) の浄化効率が向上する。このような効果は、特に、ディーゼル排ガス浄化用の薄壁大型ハニカム構造体に顕著に現れるため、本発明は、薄壁大型ハニカム構造体に好適に適用することができる。更に、平均接触率が小さくなるに従い、隔壁間の凹部に充填されるコート材の容積が減少するので、外壁部の熱容量が減少することも早期活性化に影響していると考えられる。従って図 3 (a)、(b) に示すように、平均接触率が 0 となる場合でも、隔壁間の凹部内の外壁部の体積をできる限り少なくし、そして外壁部の厚さをできる限り薄くすることが好ましい。また、平均接触率をこのように小さくすることで、特に平均接触率を 0.3 以下程度とすることで、外壁部に発生したセル通路方向のクラックがハニカム構造部に伝播することも抑制し得る。

【0020】

ハニカム構造部の主成分としては、セラミック材料や金属材料を好適に使用することができる。外壁部の主成分としてはセラミック材料を好適に使用することができる。セラミック材料としては、コーゼライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、又はそれらの複合物が挙げられる。また、ハニカム構造部は、活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含有することもできる。また、ハニカム構造部の主成分として金属材料を用いることも、金属材料は熱伝導性が高く、外壁への熱の逃げが大きいいため、本実施の形態による、熱を逃がさず短時間でハニカム構造部の内周セルの温度を高くするという効果が顕著に現れる点で好ましい。外壁部は、上述のセラミック材料の粒子、例えばコーゼライト粒子に加えて、セラミックファイバーと、それらの間に存在する非晶質酸化物マトリックス (例えば、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナから形成されたマトリックス) を含むことが好ましい。また、耐熱性を更に付与する目的で SiC 粒子などの耐熱性の高い材料を含有させることもできる。また、活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含んでもよい。このように種々の材料を組み合わせたセメント材が利用できる。ここで、主成分とは、各部の 80 質量%以上を構成する材料を意味する。

【0021】

本発明のハニカム構造体は、セルの少なくとも一部が端部において目封じされていること

も、フィルターとして使用する場合には好ましい形態である。更に、図5に示すように、両端部42、44が市松模様を呈するように両端部42、44においてセルを交互に目封じした構造とすることにより、全ての流体がセルの隔壁を通過することとなるため、フィルタとして好適に使用することができる。フィルタとして使用する場合、ハニカム構造部の隔壁は多孔質材料である必要があるが、上述のセラミック材料を好適に使用することができる。特に、ディーゼルエンジンから排出されたスートを捕集するフィルタにハニカム構造体を用いる場合、捕集したスートを燃焼させることにより除去し、ハニカム構造体を再生する場合があるが、その再生時において、外周部、特にフィルタの排気出口側付近が比較的低温になりやすいために、スートが燃えきらず残るという問題があった。この問題もまた、外壁部へ熱が逃げることが原因であり、本発明のハニカム構造体の空隙の断熱効果により再生時のスート燃え残りを抑制する効果がある。従って、このようなフィルターに本発明のハニカム構造体を用いることも好ましい。

【0022】

本発明のハニカム構造体において、セル内（隔壁表面）及び／又は隔壁内部の細孔内表面に触媒を担持することが好ましい。これは、自動車排ガス等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる、HC、NO_x、CO等の気体成分及び／又は炭素を核とした固形成分やSOF等の微粒子状物質を吸着又は吸収し排ガスを浄化するのに好適に使用される。本発明のハニカム構造体がこのように使用される場合、触媒を早期に活性化させるために、昇温速度が特に重要となり、本発明のハニカム構造体により有利となる。好ましい触媒としては、Pt、Pd、Rh等の貴金属類、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、希土類などが挙げられ、これらの1種又は2種以上をセル内及び／又は前記隔壁内部に担持することが好ましい。例えばセル内及び／又は前記隔壁内部に高比表面積を有するγアルミナを数μmから数十μmの厚さで薄く塗布してコート層を形成し、そのアルミナ内の微細孔表面に、上記触媒、例えばPt粒子とPd粒子を分散担持することで、セル内及び／又はセル隔壁内部を通過する排ガス中のHCを効率良く酸化処理することができる。

【0023】

本発明のハニカム構造体の断面形状に特に制限は無く、円形その他、オーバルや長円、異形でもよい。ハニカム構造体の断面積にも特に制限は無いが、上述のように、大型のハニカム構造体に本発明をより好適に適用することができるため、直径100mm以上、特に130mm以上の円形に相当する断面積のハニカム構造体が好ましい。セルの断面形状も三角形、四角形、六角形、丸形等いずれでもよく特に限定はされない。隔壁の厚さにも特に制限は無いが、例えば30～2000μm、好ましくは40～1000μm、更に好ましくは50～500μmの範囲とすることができる。特に本発明は、隔壁の薄いハニカム構造体に好適に適用することができるため、隔壁の厚さが130μm以下、特に80μm以下のハニカム構造体も特に好ましい形態である。また、隔壁は、多孔質であることが好ましく、例えば30～90体積%の気孔率とすることが好ましい。セル密度（単位断面積当たりのセル数）にも特に制限は無いが、例えば、6～2000セル/平方インチ（0.9～311セル/cm²）、好ましくは50～1000セル/平方インチ（7.8～155セル/cm²）、更に好ましくは100～400セル/平方インチ（15.5～62.0セル/cm²）の範囲とすることができる。

【0024】

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法を、具体例に基づいて説明する。この具体例においては、まず、成形原料を杯土化する。即ち、上述のハニカム構造部に好適な主成分又は好適な主成分を形成する原料、例えば、焼成することによりコーゼライトとなるコーゼライト化原料や炭化珪素—金属珪素複合物を形成するための炭化珪素粉及び金属珪素粉等に、バインダー、例えばメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシメチルセルロースを添加し、更に界面活性剤及び水を添加し、これを混練して坏土化する。ここで、コーゼライト化原料とは、例えば、化学組成が、SiO₂が42～56質量%、Al₂O₃が30～45質量%、MgOが12～16質量%の範囲に入るように、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ等が所定の割合に調合されたも

のなどである。

【0025】

次に、この坯土を成形することにより、ハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成する隔壁を含む成形体を得る。成形の方法に特に制限は無いが、一般には押出成形が好ましく、プランジャ型の押出機や二軸スクリュウ型の連続押出機などを用いることが好ましい。二軸スクリュウ型の連続押出機を用いると、坯土化工程と成形工程を連続的に行うことができる。この際、外周壁を含まない成形体となるように成形してもよいが、隔壁の変形を抑制する観点から隔壁と一体となった外周壁を含む成形体となるように成形することも好ましい。

【0026】

次に、得られた成形体を、例えばマイクロ波、誘電及び／又は熱風等で乾燥した後、乾燥された成形体を焼成して焼成体を得る。この際の焼成温度及び雰囲気は、用いる原料によって適宜変更することができ、当業者であれば、用いる原料に最適の焼成温度及び雰囲気を選択することができる。例えばコーゼライト化原料を用いる場合には、大気中で加熱脱脂した後、大気中で最高温度1400～1450℃程度の温度で焼成を行い、炭化珪素粉及び金属珪素粉を原料とした場合には、大気又はN₂雰囲気中で加熱脱脂した後、Ar雰囲気中で1550℃程度で焼成を行うことができる。焼成には、通常、単窯又はトンネル等の連続炉を用い、ここで脱脂・焼成を同時に又は連続的に行うことができる。

【0027】

次に、必要に応じて、焼成体の外周の少なくとも一部、好ましくは外周全体を加工除去する。この工程は必須ではないが、外周近傍の隔壁が、ここまでの工程において変形している場合があるため、外周近傍の隔壁を除去することが好ましい。また、成形体を得る工程において、隔壁と一体となった外周壁を含む成形体を得た場合には、この外周壁を除去する必要がある。この際も、外周壁近傍の隔壁とともに外周壁を除去することが好ましい。また、外周の少なくとも一部を除去する工程は、焼成する前の成形体に対して行ってもよい。外周を除去する範囲は、例えば外周から2セル分以上のセルを除去するように成形体又は焼成体の外周を加工除去することが好ましく、2～4セル分のセルを除去するように加工除去することが更に好ましい。セルを除去する際に、図2(a)、(b)に示すように、成形体又は焼成体の外周面において、セルの通路方向に延びる溝状の凹部6を形成するように加工除去することにより、後述するコート材を配設する工程において、凹部6内に空隙を形成するようにコート材を配設することが容易となる。なお、成形体を得る工程において、図2(a)、(b)に示すような外周壁の無い形状の成形体を得ることにより、外周を除去する工程が不用になる場合もあり、外周壁を含まない成形体を得て、外周部を加工除去することなく、後述の外壁部を形成する工程を行うことも好ましい。

【0028】

次に、焼成体の外周にコート材を配設して、外壁部を形成する。この際、焼成体の外周面の少なくとも一部と外壁との間に空隙を形成するようにコート材を配設する。この際、焼成体の外周面に図2(a)、(b)に示すような凹部6が存在することにより、図1(b)に示すような形状の空隙7を容易に形成することができる。外壁部を形成する工程は、成形体を焼成する工程の前に成形体に対して行ってもよい。この場合において、必要に応じて行う外周を加工除去する工程は、コート材を配設する工程の前に行う必要があるため、コート材を配設する前の成形体に対して行う。

【0029】

コート材は、上述の外壁の主成分に好適なセラミック材料として挙げたものの中から選ばれる少なくとも1種の材料を含むことが好ましく、ハニカム構造部の主成分と同じ種類となるセラミックの粒子を含むことが更に好ましい。これらのセラミック粒子の具体例としては、例えば、コーゼライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素等が挙げられる。コート材は、セラミックス粒子に加えて、コロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナを含むことが好ましく、更にセラミックス繊維を含むことが

好ましく、更に無機バインダーを含むことが好ましく、更に有機バインダーを含むことが好ましい。これらの原料に、水などの液体成分を加えてスラリー状とし、これをコート材として配設することが好ましい。

【0030】

この際、成形体又は焼成体がその外周面に凹部を有する形態として、図4(b)に示すように、凹部6内に空隙を形成するように、即ち、コート材としてのスラリーが、凹部の底部6aの全部と接触しないように、特に、スラリーが隅部9と接触しないように、スラリーの粘性を調整することにより、好適に空隙7を形成することができる。

【0031】

また、焼成体に対して、コート材を配設する場合には、コート材を配設した後、加熱して乾燥することが、液体成分を早期に蒸発させて外周壁を形成することができるため好ましい。例えば80℃以上の温度で乾燥することにより、外周壁の強度を高めることができる。なお、コート材を配設する方法に特に制限は無く、従来から行われている塗布等の他、溶射などの方法も用いることができる。

【0032】

また、外壁部を形成する工程において、コート材を配設する前に、例えば図6(a)に示すように、成形体又は焼成体の外周面、特に凹部6内の外周面に、有機物10を配設し、図6(b)に示すように、その上にコート材11を配設した後、有機物10を除去することによっても、空隙を好適に形成することができる。有機物を除去する方法に特に制限は無いが、例えば加熱することにより、有機物を液化、気化、分解及び/又は燃焼等させて除去する方法が好ましい。或いは溶剤等で溶解して除去してもよい。有機物は、室温で流動しないものが好ましく、比較的低い温度、例えば45℃以上の温度で流動化するものが好ましい。具体的には、パラフィンワックス、蠟(ろう)、ステアリン酸などの脂肪酸類、ステアリン酸アミドなどの酸アミド類、ステアリン酸ブチルなどのエステル類等が挙げられる。また、より高温、例えば300~400℃程度の温度で飛散・消失するものも好適に用いることができ、このような温度で分解し消失するプラスチックなどの高分子材料も好適に用いることができる。

【0033】

このようにして形成されたハニカム構造体は、通常ハニカム構造体、即ち、隔壁と外周壁とを一体として押出し成形し、乾燥、成形することにより隔壁と外周壁とが一体となって形成されたハニカム構造体とは異なるものである。本発明のハニカム構造体において、焼成体の外周面にコート材を配設した後焼成を行わない場合には、ハニカム構造部と外壁部との境界に物理的な界面が存在し得る。また、外周面にコート材を配設した後焼成する場合にも、両者の材料が異なれば両者の間に界面が存在し得る。材料が同じでも、両者がコージェライトである場合には、押出により形成されるハニカム構造部と配設により形成される外壁部とでは配向が異なるため、両者の間に界面が存在する。両者がコージェライト以外の同一材料であっても、通常は、若干の組成の違いや、形成過程の違いから細孔形態や結晶粒子形態等の違いに起因する組織的な界面や元素分布の違い等に起因する化学的な界面が存在し得る。一方、通常ハニカム構造体は、同一の材料、同一の形成過程で形成されるため、このような界面が存在しない。従って、通常ハニカム構造体では、外壁部とハニカム構造部とを厳密に区別することは困難であるが、上述のような製造方法により形成されたハニカム構造体は外壁部とハニカム構造部との区別が可能となる。

【0034】

本発明のハニカム構造体の製造方法において、複数の成形体又は焼成体、好ましくは焼成体を接合する工程を含むことも好ましい。この工程を含むことにより、形成されたハニカム構造体は、セグメント化された複数のハニカム構造のセグメントが接合した構造となり、耐熱衝撃性が向上する。接合工程において用いられる接合材に特に制限は無く、例えば、コート材と同様のものを用いることができる。この工程は、外壁を形成する工程の前に行うことが好ましいが、製造方法が任意的な外周を除去する工程を含む場合には、その工程の前に行うことが好ましい。即ち、接合工程により複数の成形体又は焼成体を接合し所

定の大きさとした後に、その外周を除去し、所望の形状のセル構造部とすることが好ましい。

【0035】

また、ハニカム構造体をフィルター、特に、DPF等に用いる場合には、一部のセルの開口部の端面を目封じ材により目封じすることが、フィルターとして使用する場合には好ましい形態である。更に、図5に示すように、両端部が市松模様を呈するように両端部42、44においてセルを交互に目封じすることが好ましい。目封じは、目封じをしないセルをマスキングし、目封じ材をスラリー状として、セグメントの開口端面に配設し、乾燥後焼成することにより行うことができる。目封じは、成形工程の後、焼成工程前に行うと、焼成工程が一回で済むため好ましいが、焼成後に目封止してもよく、成形後であればどの時点で行ってもよい。目封じ材に特に制限は無いが、成形原料と同様のものを用いることができる。また、ハニカム構造体に触媒を担持させる場合には、上述の好ましい触媒を含有する溶液又はスラリーをウォッシュコートして、加熱することにより、セル内及び／又は前記隔壁内部に触媒を担持させることができる。

【実施例】

【0036】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(セル構造部の作成)

コージェライト化原料、即ち微粒子のタルク、カオリン、アルミナ及び他のコージェライト化原料に、成形助剤、造孔剤及び水を加えて調合した後、混合混練し、その混練物（杯土）を用いて押出成形し、ハニカム状の成形体を製造した。次に、成形体のセル開口端面の所定開口部に、目封じ材を導入、乾燥した後、セラミックハニカム成形体を焼成し、所定開口部が目封じされたハニカム状の焼成体（セラミックハニカム基材）を得た。その後、焼成体の外周を研削加工により除去し、所定寸法より外径寸法を小さくし、複数のセルを形成し外周面においてセルの通路方向に溝状に延びる凹部を形成する隔壁からなるハニカム構造部（セル構造：隔壁厚さ17mil（約430 μ m）、セル密度100cps i（約15.5セル/cm²）、セルピッチ2.5mm）を得た。

【0037】

(実施例1～4及び比較例1)

表1に示す調合割合及び粘度の5種類のコート材を調製し、コート材をハニカム構造部の外周面に塗布し、表2に示す条件で熱処理して、実施例1～4及び比較例1のハニカム構造体（直径267mm×長さ178mm、外壁厚さ0.8mm）を得た。

【0038】

【表1】

成分	コート材配合比率（質量部）				
	①	②	③	④	⑤
コージェライト粉末	55.0	60.0	60.0	63.0	64.5
コロイダルシリカ	17.0	18.0	18.0	19.0	19.5
セラミックファイバー	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
無機添加剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
有機添加剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水	26.0	22.0	18.0	14.0	12.0
〔絶対粘度（mPa・s）〕	80	110	150	200	280

【0039】

【表2】

	使用コート材	有機物塗布	熱処理温度
比較例1	①	なし	100℃
実施例1	②	なし	100℃
実施例2	③	なし	100℃
実施例3	④	なし	100℃
実施例4	⑤	なし	100℃
実施例5	①	パラフィンワックス	400℃
実施例6	①	パラフィンワックス	400℃

注記：パラフィンワックスは、日本精蠟（株）製PW-115（融点47℃）を使用

【0040】

（実施例5及び6）

コート材を塗布する前に、ハニカム構造部の外周面の凹部内に表2に示すパラフィンワックスを薄く塗布し、有機物質層を形成させて、その上から表2に示すコート材を塗布した後、表2に示す条件で熱処理して、実施例5及び6のハニカム構造体を得た。

【0041】

（外壁部とハニカム構造部との平均接触率の測定）

実施例1～6及び比較例1で得られたハニカム構造体各2個を、セルの通路に対して直角に切断し、切断面を研磨した後、外周部全ての凹部の底部における接触率（C）を観察・評価し、平均接触率を算出した。評価結果を、表3に示す。表3に示す様に、比較例1のハニカム構造体の平均接触率が1であったのに比較して、コート材中の水の比率を減少させ、粘度を増加させた、実施例1～3で得られたハニカム構造体の平均接触率は0.21～0.75と小さくなった。なお、コート材の粘度が増加するに従って、平均接触率が小さくなる傾向も確認された。

【0042】

また、ハニカム構造部の外周面にパラフィンワックスを薄く塗布し、パラフィンワックス層を形成させた後、コート材を塗布し、400℃において熱処理し、パラフィンワックス層を除去した、実施例4～5で得られたハニカム構造体の平均接触率は0.02～0.10と大幅に小さくなった。形成されたパラフィンワックス層が400℃の熱処理により、熱分解及び燃焼し、ハニカム構造部とコート材との境界部に空隙が形成できたものと考えられる。

【0043】

【表 3】

	サンプル 1	サンプル 2
比較例 1	1	1
実施例 1	0.96	0.85
実施例 2	0.75	0.7
実施例 3	0.5	0.47
実施例 4	0.28	0.21
実施例 5	0.1	0.05
実施例 6	0.07	0.02

【0044】

(ハニカム構造体の評価)

表 3 に示した各サンプルについて、実際のディーゼルエンジンを用いた排ガス浄化効率測定及び 100 時間耐久試験を行った。比較例 1 のサンプル 1、2 と比較して、実施例 1 のサンプル 1、2 は、何れも外壁部における周方向クラックの発生が抑制されたことが確認された。実施例 1 のサンプル 1、2 におけるクラック抑制効果は、サンプル 1 よりもサンプル 2 の方が大きく、サンプル 2 のクラックはサンプル 1 よりも軽微であった。実施例 2 及び 3 のサンプルは、HC 浄化効率において比較例のサンプルより約 5 % 向上した。実施例 4、5、6 のサンプルでは HC 浄化効率において比較例 1 のサンプルより約 10 % 向上した。また、比較例 1 及び実施例 1、2、3 のサンプルでは、外壁部で発生したセル通路方向のクラックがハニカム構造部に伝播する現象が見られたが、実施例 4、5、6 のサンプルでは、このような現象が見られなかった。

【0045】

(実施例 7～12 及び比較例 2)

セル構造部のセル構造を隔壁厚さ 5 mil (約 130 μm)、セル密度 300 cpsi (約 46.5 セル/ cm^2)、セルピッチ 1.47 mm とし、ハニカム構造体の寸法を、直径 26.7 mm × 長さ 17.8 mm とした以外は、各々実施例 1～6 及び比較例 1 と同様のコート材を用い同様の条件でハニカム構造体を作成し、同様の評価を行った。その結果、上述とほぼ同様の効果を確認した。

【0046】

(実施例 13～18 及び比較例 3)

セル構造部のセル構造を隔壁厚さ 4 mil (約 100 μm)、セル密度 300 cpsi (約 46.5 セル/ cm^2)、セルピッチ 1.47 mm とした以外は、各々実施例 7～12 及び比較例 2 と同様のコート材を用い同様の条件でハニカム構造体を作成し、同様の評価を行った。その結果、上述とほぼ同様の効果を確認した。

【0047】

(実施例 19 及び比較例 4)

セル構造部のセル構造を隔壁厚さ 1.2 mil (約 300 μm)、セル密度 300 cpsi (約 46.5 セル/ cm^2)、セルピッチ 1.47 mm とした以外は、各々実施例 5 及び比較例 2 と同様のコート材を用い同様の条件でハニカム構造体を作成した。

【0048】

(実施例 20 及び比較例 5)

原料として平均粒子径 12 μm の炭化珪素粉末 70 質量%と平均粒子径 0.5 μm の炭化珪素粉末 30 質量%の混合粉末 100 質量部に対して、メチルセルロース 8 質量部と水 25 質量部、少量の有機溶媒とを加えて混合、混練して坯土とし、土練工程を経て押出し成形により成形体を得た。これを 150℃で乾燥し、セル開口部を交互に千鳥状に目封じし

て脱バインダ処理後に、不活性雰囲気にて2200℃にて焼成してハニカム構造の焼成体を得た。その後、実施例1と同様に焼成体の外周を除去し、隔壁厚さ12mil(約300 μ m)、セル密度300cps(約46.5セル/cm²)、セルピッチ1.47mmのハニカム構造部を得た。更に、実施例4と同様に外壁部を形成し、直径144mm×長さ203mmの炭化珪素製ハニカム構造体を得た(実施例20)。比較例1と同様に外壁部を形成した以外は、実施例20と同様のハニカム構造体を得た(比較例5)。

【0049】

(スート再生試験)

実施例19、20及び比較例4、5で得られたハニカム構造体をディーゼルエンジンの排気管に取り付け、ディーゼルエンジンを運転して、約200℃～300℃のディーゼル排ガス(約3Nm³/min.)をハニカム構造体に流して約30gのスートを堆積させた後、ハニカム構造体をスートの発生がないガスバーナー装置に取り付けて、約600℃の排ガス(約1Nm³/min.)をフィルタに10分間流すことでフィルタ内のスートを強制的に燃焼し再生させてハニカム構造体の再生試験を行った。その結果、実施例19及び20で得られたハニカム構造体では、各々比較例4、5で得られたハニカム構造体に比較して、外周部付近のスートの燃え残りが抑制され、全体的に均一なスートの燃焼が確認された。

【産業上の利用可能性】

【0050】

以上説明してきたとおり、本発明のハニカム構造体は、浄化効率、再生効率に優れ、クラックの発生も抑制し得るため、排ガス浄化用の触媒担体、フィルター等に広く用いることができる。また、本発明のハニカム構造体の製造方法は、上述のようなハニカム構造体の製造に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1(a)】本発明のハニカム構造体の一実施形態を示す模式的な斜視図である。

【図1(b)】図1(a)のI b部分の一部拡大図である。

【図2(a)】本発明に係るハニカム構造部の一形態を示す模式的な平面図である。

【図2(b)】は図2(a)のII b部分の一部拡大図である。

【図3(a)】本発明のハニカム構造体の一実施形態において、クラックが発生した場合の状態を模式的に示す、断面一部拡大図である。

【図3(b)】本発明のハニカム構造体の一実施形態において、クラックが発生した場合を模式的に示す、断面一部拡大図である。

【図4(a)】本発明のハニカム構造体の他の一実施形態を示す模式的な断面一部拡大図である。

【図4(b)】本発明のハニカム構造体の他の一実施形態を示す模式的な断面一部拡大図である。

【図5】本発明のハニカム構造体の他の一実施形態を示す模式的な斜視図である。

【図6(a)】本発明のハニカム構造体の製造方法の一例を模式的に示す断面一部拡大図である。

【図6(b)】本発明のハニカム構造体の製造方法の一例を模式的に示す断面一部拡大図である。

【図7(a)】従来のハニカム構造体の一例を示す模式的な斜視図である。

【図7(b)】図7(a)のVII b部分の一部拡大図である。

【図8(a)】従来のハニカム構造体において、クラックが発生した場合の状態を模式的に示す断面一部拡大図である。

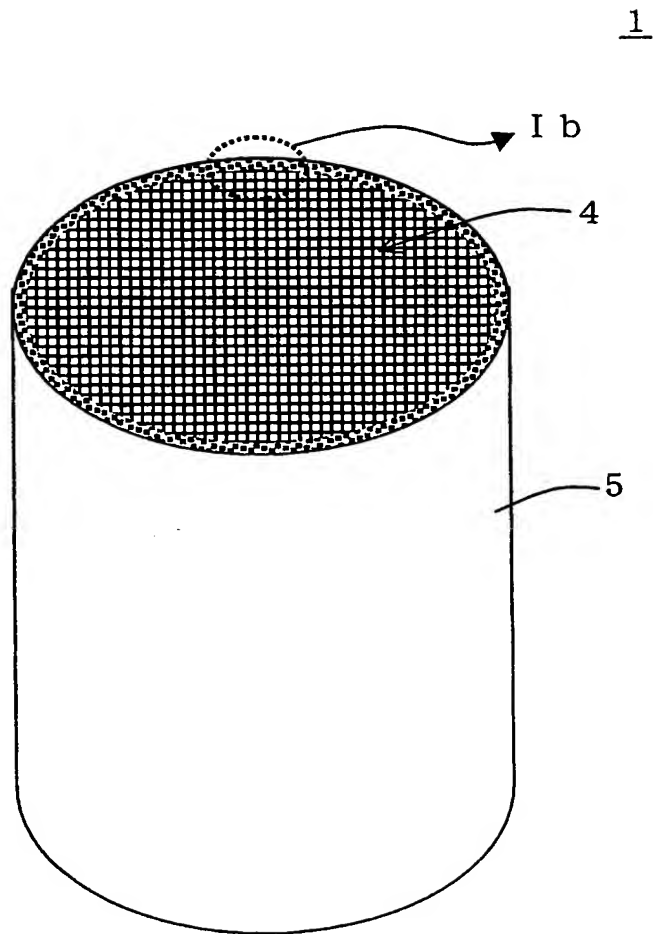
【図8(b)】従来のハニカム構造体において、クラックが発生した場合の状態を模式的に示す断面一部拡大図である。

【符号の説明】

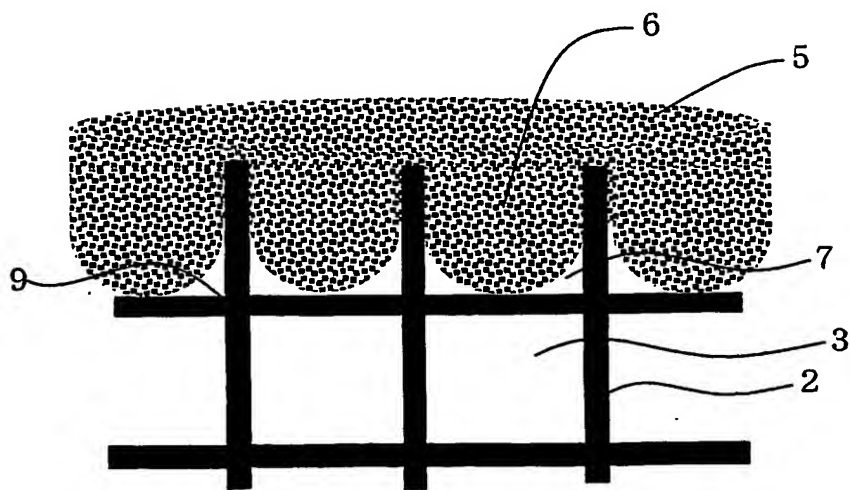
【0052】

1…ハニカム構造体、2…隔壁、3…セル、4…ハニカム構造部、5…外壁部、6…凹部、6 a, 6 a₁, 6 a₂…凹部の底部、7…空隙、8…クラック、9…隅部、10…有機物、11…コート材、42, 44…端部。

【書類名】図面
【図 1 (a)】

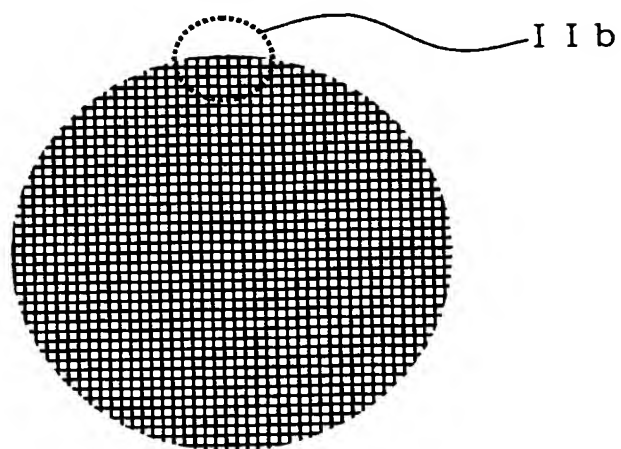


【図 1 (b)】

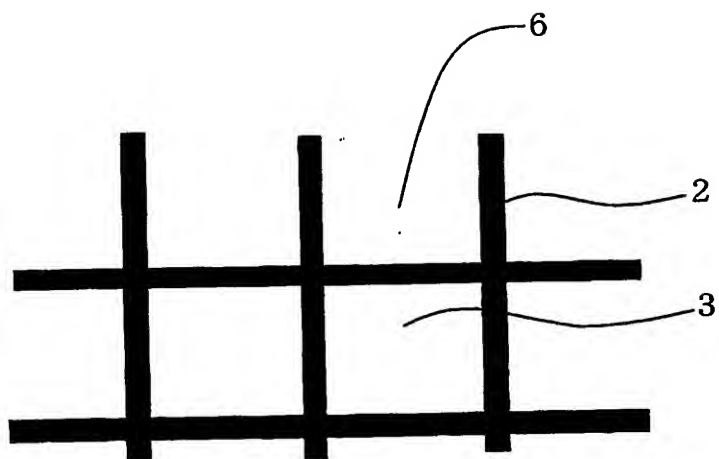


【図 2 (a)】

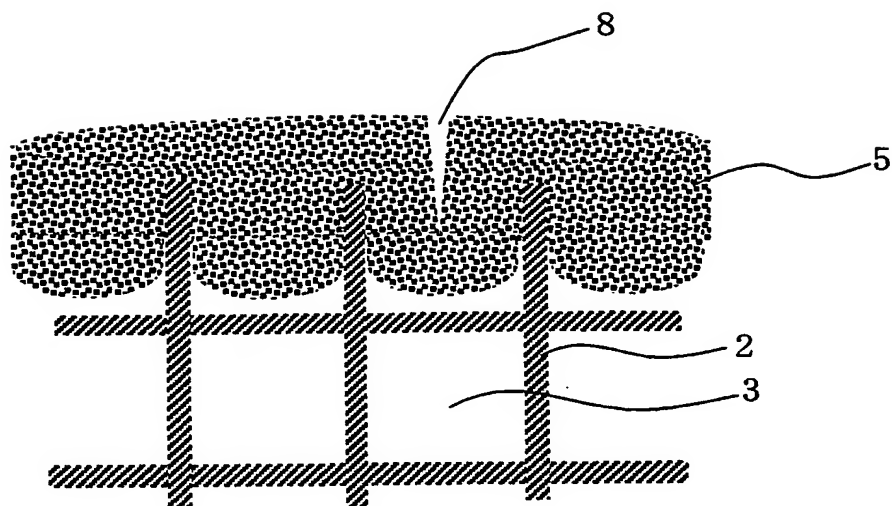
4



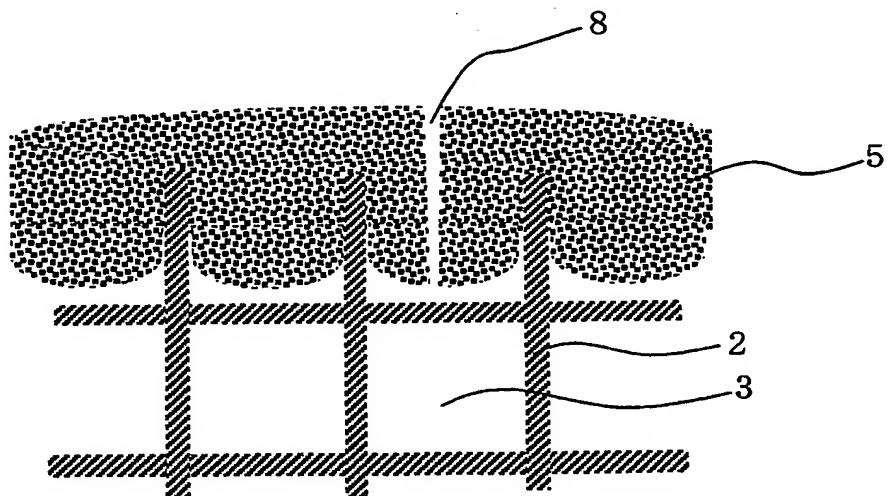
【図 2 (b)】



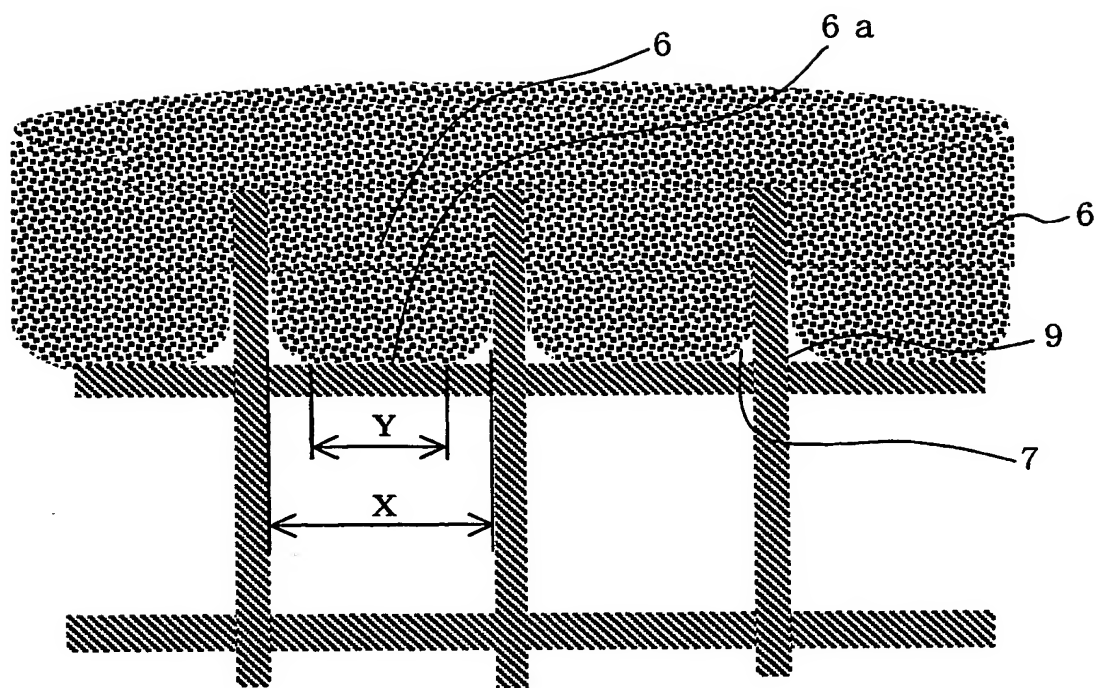
【図 3 (a)】



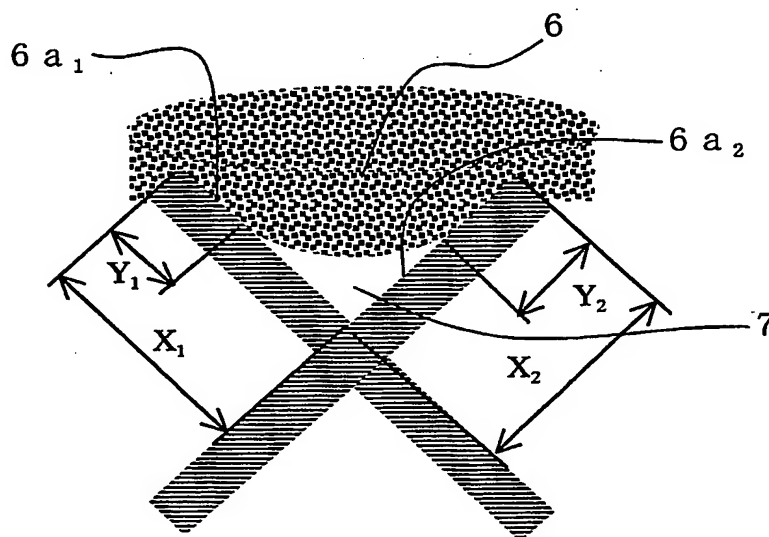
【図 3 (b)】



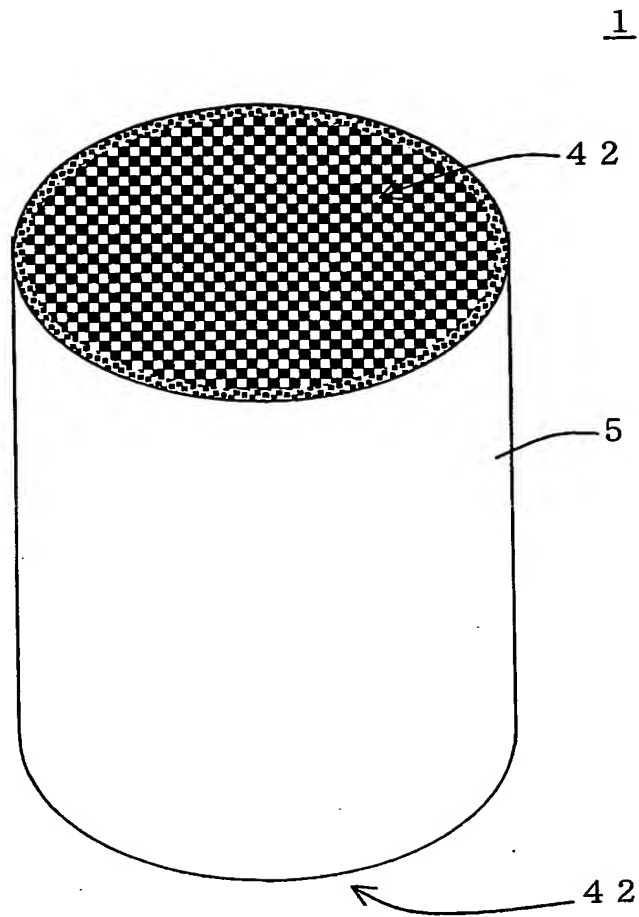
【図4 (a)】



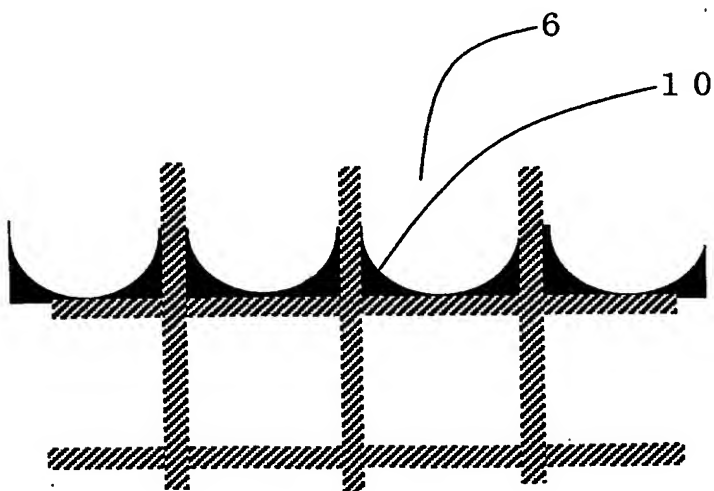
【図4 (b)】



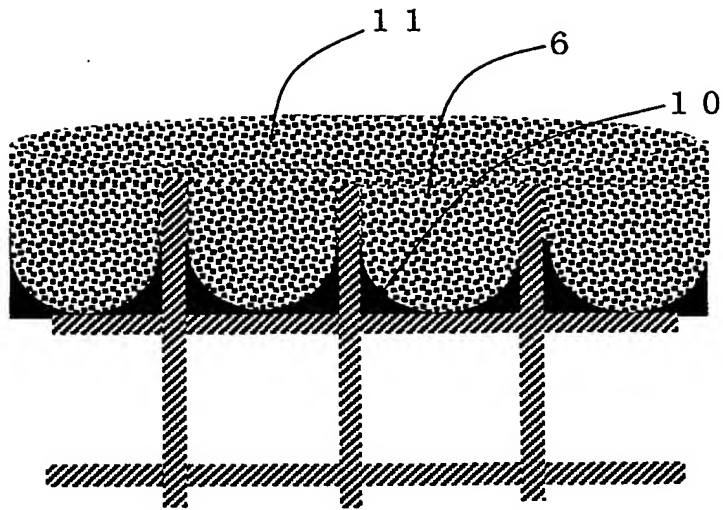
【図 5】



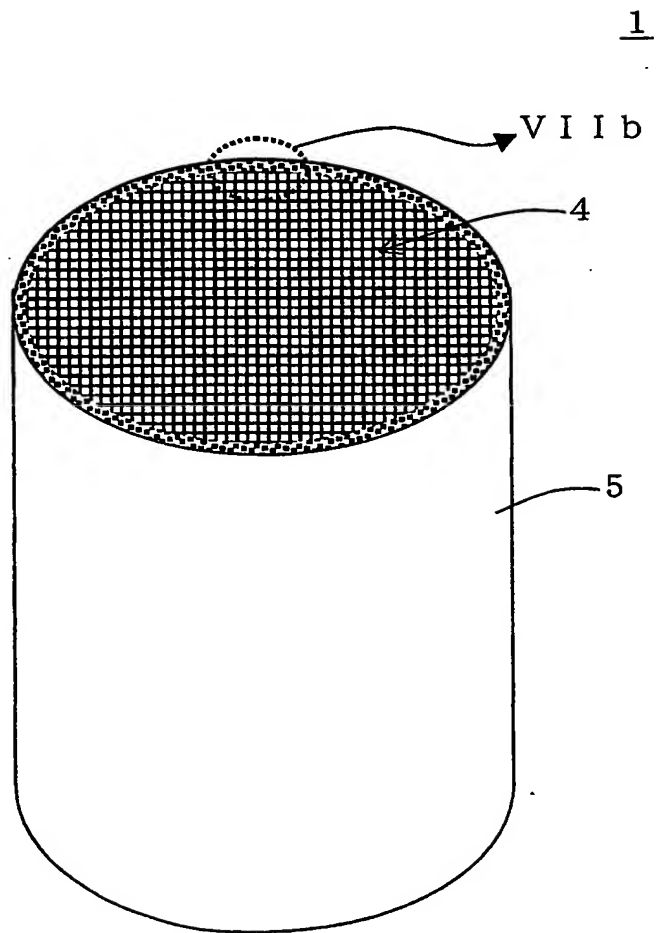
【図 6 (a)】



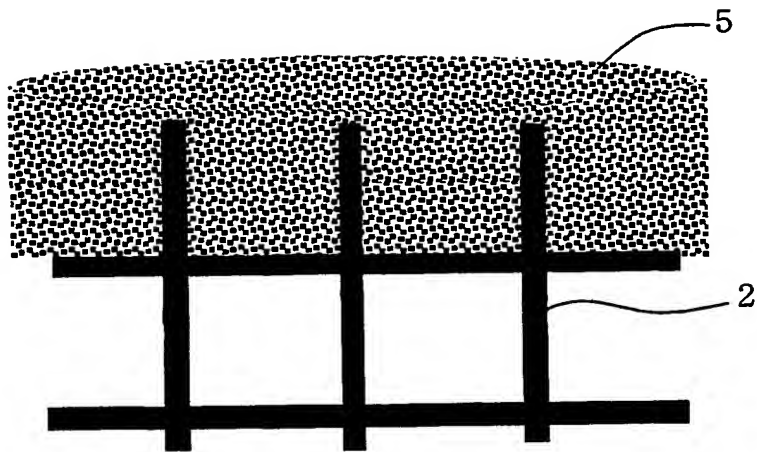
【図 6 (b)】



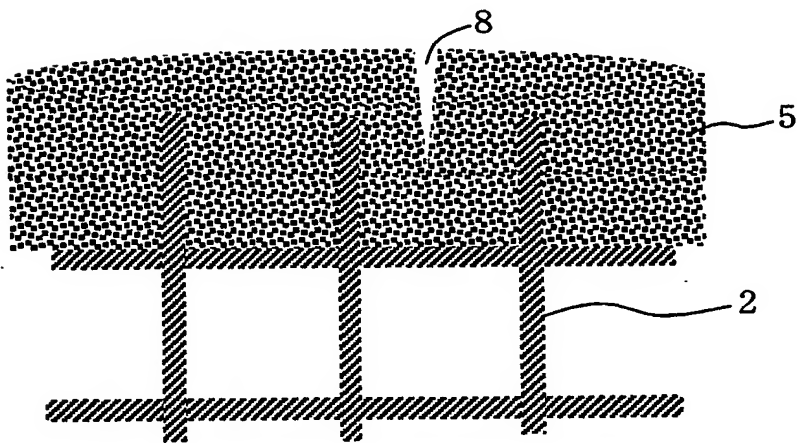
【図 7 (a)】



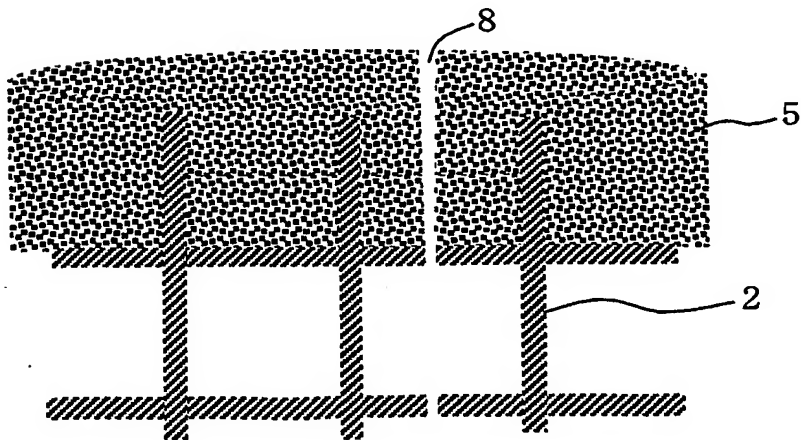
【図 7 (b)】



【図 8 (a)】



【図 8 (b)】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】機械的強度の低下を抑制しつつ、昇温速度の低下を抑制することができ、更にはクラックの発生を抑制し得るハニカム構造体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ハニカム形状に仕切られた複数のセル 3 を形成し外周面において凹部 6 を形成する隔壁 2 を含むハニカム構造部と、ハニカム構造部の外周面上に配設された外壁部 5 とを備えるハニカム構造体であって、凹部 6 において外壁部 5 とハニカム構造部との間に空隙が形成されているハニカム構造体及びその製造方法を提供する。

【選択図】図 1 (b)

特願 2 0 0 3 - 3 2 1 9 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.